I. Ueber die Bildung und die Reaktionen vollständig substituierter Derivate des Diphenylamins.

II. Ueber den Ersatz von Alkylresten in Säureestern mit Hilfe von Ammoniak.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LAND. BAT. BIBL.

Von

George P. Theodorescu

aus Bucuresti.

Tag der Promotion: 3. Dezember 1910.

61

Referenten:

Prof. Dr. **Fischer.**

Prof. Dr. **Nernst.**

Emil Ebering, Berlin NW., Mittelstraße 39.

Dr. D. Theodorescu

dem lieben Onkel und wertvollen

Unterstützer

innige Dankbarkeit.

Meinen seligen Eltern

frommes Andenken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0040

I. Ueber die Bildung und die Reaktionen vollständig substituierter Derivate des Diphenylamins.

Durch Analysen, Bestimmung des Molekulargewichts und der Aethylgruppen hat Ch. W. Moore[1] nachgewiesen, daß der von A. Baeyer[2] durch Kondensation des malonsauren Aethyls dargestellte Ester sich von einer Dicarbonsäure des Phloroglucins ableitet und nicht von einer Tricarbonsäure wie Baeyer angab.

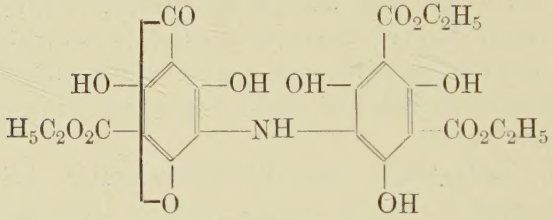
Die Auffindung von Kohlensäureester bei dieser Reaktion durch Hermann Leuchs[3] und A. Geserick gab die Erklärung für diesen Verlauf der Synthese: zwei Moleküle Malonsäureester vereinigen sich zu Acetontricarbonsäureester und dieser reagiert weiter nicht mit einem Molekül Malonsäureester, wie Willstätter[4] nach der falschen Formel des Endproduktes annehmen mußte, sondern mit einem Molekül Essigester, der neben Kohlensäureester durch Spaltung des Malonsäureesters entstanden ist, oder es kann auch ein Molekül Malonester mit einem Molekül Essigester zu Acetondicarbonsäureester zusammentreten und dieser dann mit einem Molekül Malonester reagieren.

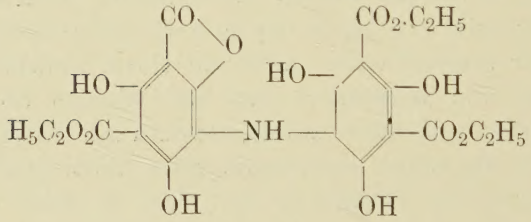
Als Disubstitutionsprodukt des Phloroglucins enthält die Substanz noch am Kern gebunden Wasserstoff. Leuchs[5] und Geserick haben auch festgestellt, daß sie leicht mit kon-

1. Proc. Chem. Soc. 19, 276; Journ. Chem. Soc. 85, 165.
2. B. 18, 3457 (1885).
3. B. 41, 4171 (1908).
4. B. 32, 1272 (1899).
5. B. 41, 4176 (1908).

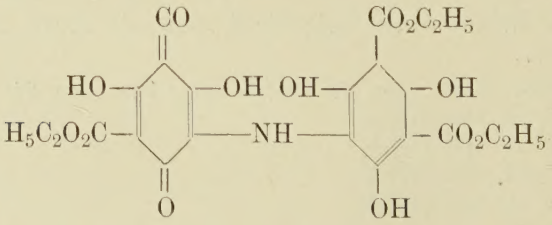
zentrierter Salpetersäure reagiert, und zwar in sehr verschiedener Weise, denn sie konnten außer dem normalen Produkt, dem Nitrophloroglucindicarbonsäureester, drei kompliziert zusammengesetzte Substanzen isolieren, die sie als Derivate des Diphenylamins angesehen haben.

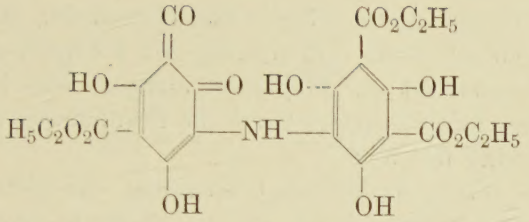
Dem ersten, einem gelben in Nadeln kristallisierenden Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ wurde vorläufig die Formel eines Ortho- oder Para-Lactons von folgendem Schema zugeschrieben:





Das zweite, rote, mit dem gelben isomere, schien ein Chinon von besonderem Typus zu sein, der gewisse Aehnlichkeit mit dem der Ketene aufweist.



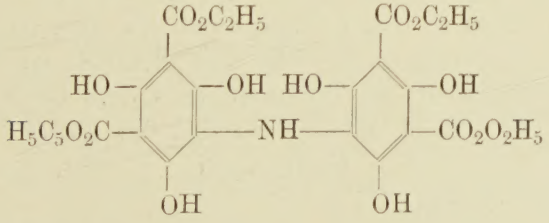


Der chinonartige Charakter der Substanz zeigte sich besonders darin, daß sie schon beim Kochen mit Alkohol, leichter natürlich mit schwefliger Säure in eine andere braunviolette überging, die zwei Wasserstoffatome mehr enthielt; dabei ist allerdings zu beachten, daß sie ein Molekül Wasser schon so leicht verliert, daß man dieses jedenfalls als Kristallwasser ansehen muß.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Bildungsweise und die Konstitution der erwähnten Produkte aufzuklären. Zu diesem Zweck habe ich zunächst eine Beobachtung verfolgt, die ich bei der Untersuchung des Aminophloroglucindicarbonsäureesters gemacht habe. Läßt man diesen nämlich in alkoholischer Lösung einige Zeit stehen, so verwandeln sich die feinen Nadeln des Esters in schwere Prismen eines viel schwerer löslichen Körpers. Seine Analyse zeigte, daß er als Derivat des Diphenylamins anzusehen ist und einfach entstanden ist, indem sich aus zwei Molekühlen Aminoester ein Molekül Ammoniak abgespalten hat nach folgender Gleichung:

$$2.C_{12}H_{15}O_7N = C_{24}H_{27}O_{14}N + NH_3.$$

Der Ester ist demnach Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester von folgender Konstitution:



Der Ester reagiert völlig in der Phenolform, denn einerseits erhielt ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Heptaacetylderivat, was ich durch die Analyse und besonders durch die Bestimmung des Molekulargewichts feststellte.

Andererseits wurde bei Einwirkung von sieben Molekülen freiem Hydroxylamin auf den Ester in alkoholischer Lösung dieser fast völlig unverändert zurückgewonnen, während nur ein kleiner Teil in nicht faßbare Produkte verwandelt wurde.

Die Ausbeute an Diphenylaminderivat ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das entstehende Ammoniak die Hälfte des Esters in Lösung hält, eine sehr gute.

Ob das an Ammoniak gebundene Produkt primär das gleiche ist wie das ausfallende, habe ich noch nicht feststellen können. Isoliert habe ich aus der Lösung nur andere Produkte, die vielleicht durch sekundäre Veränderung des Esters entstanden sind.

Das eine, ein gelber, sehr schwer löslicher, hochschmelzender Körper, der nur in sehr geringer Menge und nur bei Verwendung methylalkoholischer Lösungen sich bildete, hatte die Formel des lactonartigen Esters

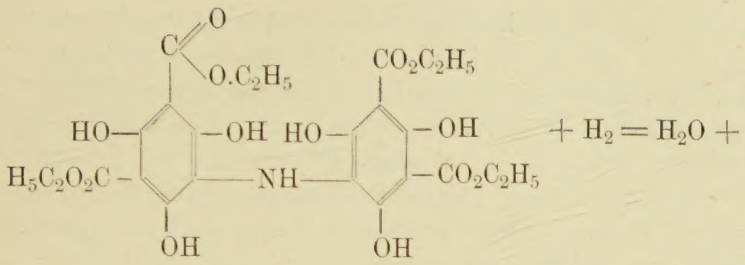
$$C_{22}H_{21}O_{13}N.$$

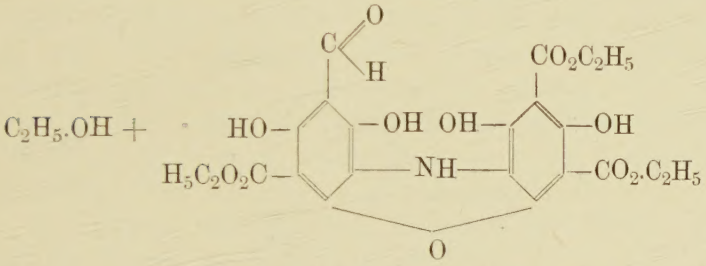
Seine physikalischen Eigenschaften veranlassen mich aber, ihn als eine polymere Modifikation dieses Lactons anzusehen. Es ist bekannt, daß z. B. das Anhydrid der Salicylsäure in dimolekularer und auch in tetramolekularer Form auftritt.

Ein zweites Produkt konnte ich in beträchtlicher Menge isolieren, leicht in reiner Form, wenn ich Aethylalkohol als Lösungsmittel verwendete. Es war identisch mit dem als Reduktionsprodukt des chinonartigen Esters beschriebenen Körper. Es scheint durch Reduktion des Esters

$$C_{24}H_{27}O_{14}N$$

entstanden zu sein:





Ich fasse den Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester als Zwischenprodukt bei der Bildung der anfangs erwähnten Derivate des Diphenylamins auf und ich habe demgemäß auch sein Verhalten gegen konzentrierte Salpetersäure untersucht. Es zeigte sich, daß er schon in der Kälte damit momentan reagiert. Es entwickeln sich nitrose Gase und aus der tiefrot gefärbten Lösung scheiden sich gelbe Nadeln ab, die in der Tat die lactonartige Substanz

$$C_{22}H_{21}O_{13}N$$

darstellen.

Aus der Lösung aber gewinnt man den Ester

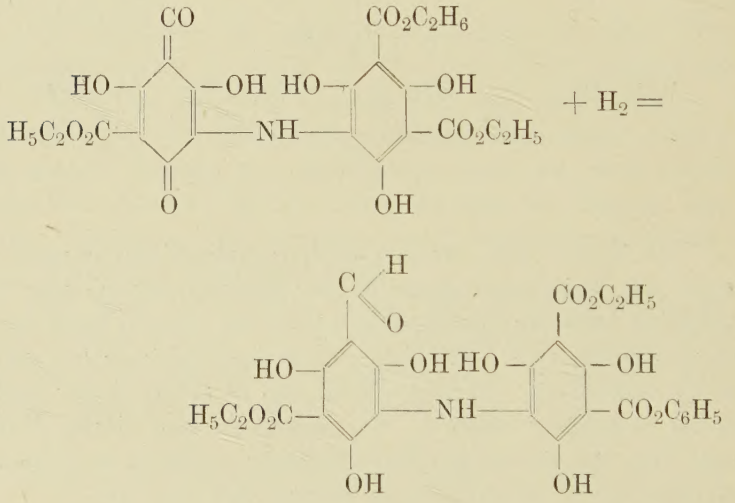
$$C_{22}H_{21}O_{12}N,$$

das Reduktionsprodukt des Chinons.

Die Ausbeute an beiden Substanzen beträgt annähernd die Hälfte der Theorie; so daß sie die einzigen Reaktionsprodukte zu sein scheinen. Ich erwartete eigentlich die Bildung des Chinons selbst; daß diese nicht eintrat, läßt sich jedoch leicht erklären, da die Reduktionskraft der

nitrosen Gase und des abgespaltenen Alkohols nicht wie in dem Falle der Einwirkung auf den Phloroglucindicarbonsäureester selbst zur Reduktion der Nitrogruppe verbraucht wird, sondern völlig zu Hydrierung offenbar primär entstandenen Chinons zur Verfügung steht.

War die Formel des Keten-Chinons richtig, so sollte durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus ihm zunächst ein Aldehyd entstehen:



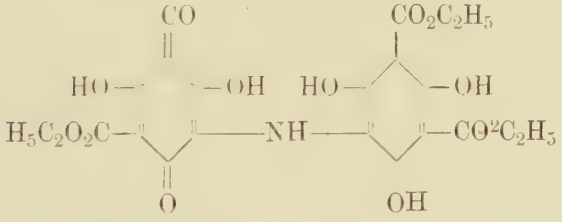
Ich habe deshalb den Ester daraufhin geprüft, ob er eine Aldehydgruppe enthalte. Zu dem Zweck versuchte ich zunächst die weitere Reduktion zum entsprechenden Alkohol. Diese gelang schlecht durch Reduktion mit Zink und Salzsäure in heißer alkoholischer Lösung, sehr gut hingegen mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte. Man kann mit gleich günstiger Ausbeute auch direkt das Chinon reduzieren.

Durch die Analysen konnte ich nachweisen, daß dieser gelbe Körper zwei Wasserstoffatome mehr enthält als das braune Reduktionsprodukt des Keten-Chinons, oder vier

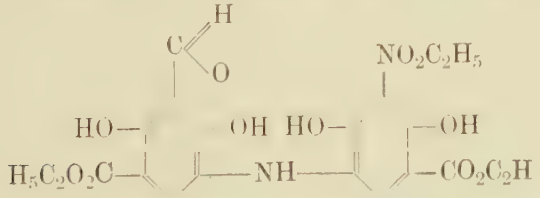
Wasserstoffatome mehr und ein Molekül Wasser weniger als der chinonartige Körper selbst.

Keinesfalls konnte ich mit der Reduktion weiter gehen und höher hydrierte Produkte erhalten, so daß nicht anzunehmen ist, daß das Phloroglucinderivat in der tautomeren Ketoform reagieren kann, wo natürlich die Möglichkeit für weitere Aufnahme von Wasserstoff durch Ueberführung von zwei bis vier Keto- in Alkoholgruppen gegeben wäre. Damit in Einklang steht auch, daß es schon früher nicht gelungen war, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrophloroglucindicarbonsäureester ein Oxim zu erhalten; daß ich ferner bei Versuchen aus dem Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester Oxime zu bereiten, stets den Ester zum allergrößten Teil unverändert zurückgewann.

Ich glaube deshalb dem chinonartigen Körper die folgende Formel zuschreiben zu dürfen:

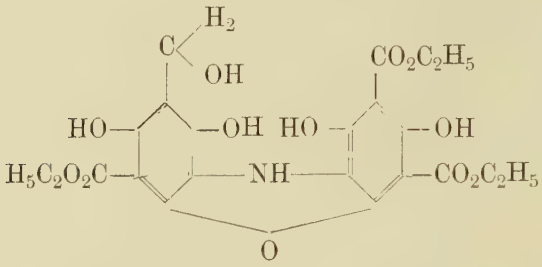


Durch gelinde Reduktion wird ein Aldehyd der folgenden Konstitution erhalten, indem sich durch Wasserabspaltung noch ein neuer, ein Paraoxazinring geschlossen hat:

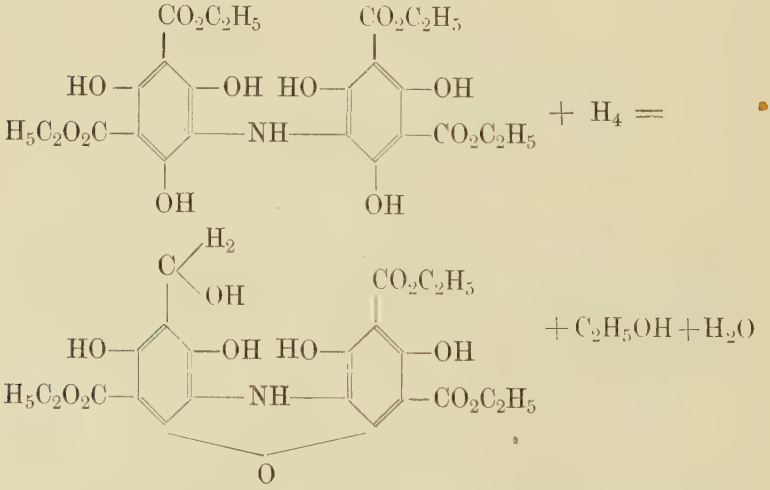


O

Bei der weiteren Reduktion geht die Aldehydgruppe in die eines primären Alkohols über:



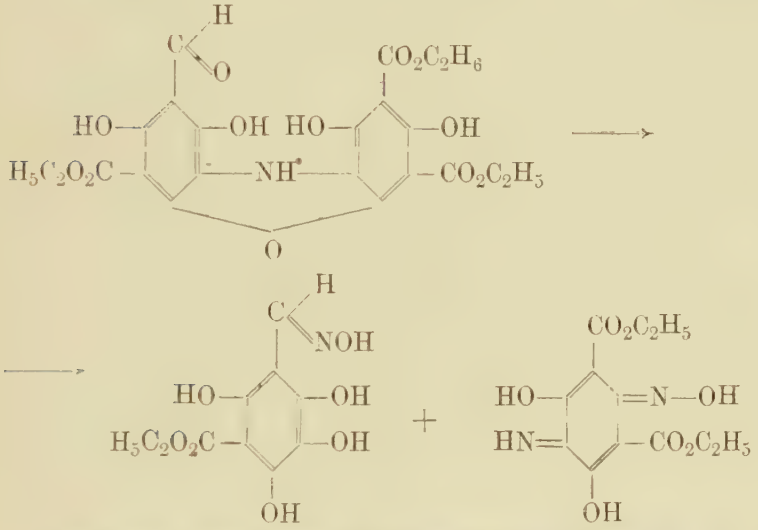
Ich erwähne ferner, daß ich den Ester $C_{22}H_{23}O_{12}N$ auch gelegentlich bei der Reduktion des Nitroesters in sehr geringer Menge erhalten habe. Seine Bildung erklärt sich wohl durch eine Reduktion von etwas Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester, dessen Entstehung aus dem Aminoester von mir festgestellt worden ist:



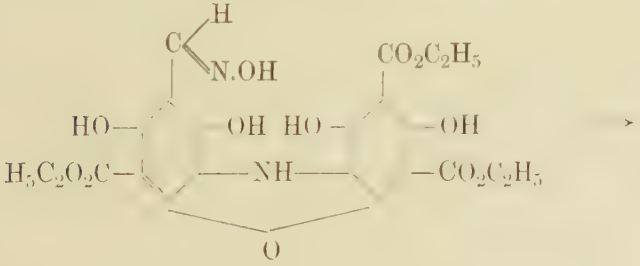
Zum weiteren Nachweis der Aldehydgruppe ließ ich schließlich Hydroxylamin auf den Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$ einwirken. Die Reaktion verlief in alkoholischer Lösung, gleichgiltig, ob mit zwei oder sieben Aequivalenten der Base ge-

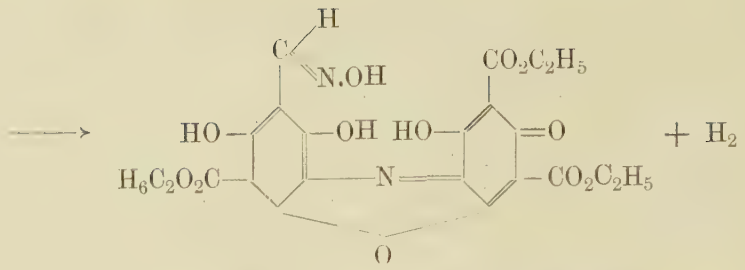
arbeitet wurde, stets in gleicher Weise, und entstanden stets in gleicher Menge zwei Produkte, bloß die Menge des unveränderten Esters variierte.

Es ergab sich schließlich, daß die Einwirkung des Hydroxylamins sehr kompliziert ist. Sie hat eine Spaltung des Moleküls zum Ergebnis; wie ich annehme, erfolgt sie in dieser Weise:



Demnach wird zuerst die Aldehydgruppe oximiert, eine Tatsache, die erwartet wurde. Dann wurde durch das Hydroxylamin zwei Wasserstoffatome wegoxidiert, worauf das Auftreten von Ammoniak bei der Reaktion hinweist, und zwar in folgender Weise:



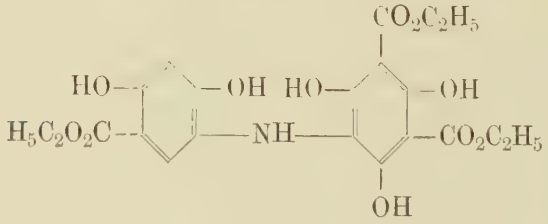


Worauf weitere Oximierung der entstandenen Chinongruppe und hydrolytische Aufspaltung des Iminostickstoffs und des Aethersauerstoffs erfolgte.

Daß die Loslösung des Stickstoffs vom Benzolkern ziemlich leicht stattfindet, zeigt das Verhalten des Aminophloroglucincarbonsäureesters selbst. Ich konnte das Hydrochlorat schon beim Stehenlassen mit etwas Chloroform und Wasser zerlegen in Ammoniumchlorid und allerdings nicht beträchtliche Menge von Tetraoxybenzoldicarbonsäureester. Leichter erhielt ich diesen beim längeren Kochen des Salzes mit viel Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre.

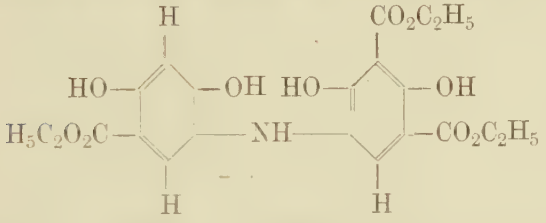
Die für den lactonartigen Ester $C_{22}H_{21}O_{13}N$ angenommene Formel ließ erwarten, daß er leicht das lactonartig gebundene Kohlendioxyd verherden würde, denn es befindet sich zwischen zwei Phenolhydroxylen.

Eine Abspaltung von Kohlensäure erfolgt in der Tat, wenn man das Lacton auf seinen Schmelzpunkt erhitzt. Der Gewichtsverlust entspricht dem von der Theorie geforderten. Das zweite Produkt der Reaktion in kristallisierter Form zu erhalten ist allerdings nicht gelungen. Denn wie seine Formel:

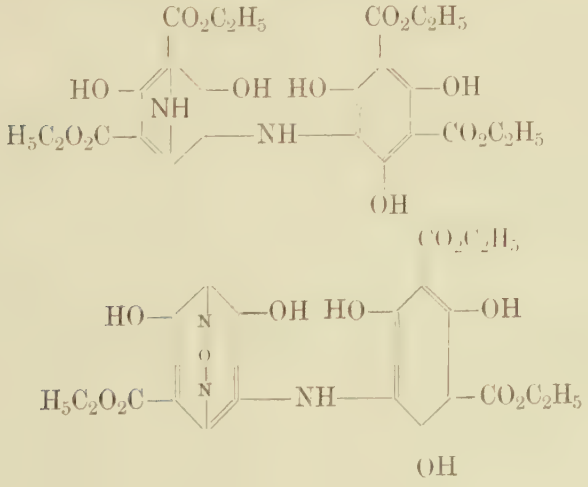


zeigt, enthält es eine Atomgruppierung, die durch besondere Neigung ausgezeichnet sein dürfte, sich zu hochmolekularen Produkten zu polymerisieren.

Ein ähnliches Verhalten der Lactongruppe habe ich auch beobachtet, als ich die Substanz mit Zinkstaub in Eisessiglösung reduzierte. Es entstanden dabei mehrere Produkte, von denen eines in reiner kristallisierter Form isoliert worden ist. Seine Analyse deutet nun darauf hin, daß die Lactongruppe vollständig herausreduziert worden ist, und an ihre Stelle zwei Atome Wasserstoff eingetreten sind. Demnach wäre die Formel des Produktes die folgende:

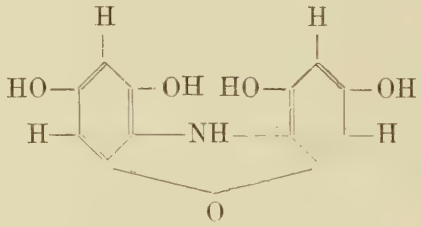


Aehnlich verläuft schließlich die Einwirkung des Hydroxylamins, die zwei verschiedene Produkte liefert. Die für diese Substanzen angenommenen Formeln



lassen erkennen, daß in beiden Fällen die Lactongruppe ersetzt worden ist durch eine Brücke, welche die Parakohlenstoffatome verbindet. Im ersten Fall wird sie gebildet durch eine Iminogruppe, im zweiten dadurch, daß Wasserabspaltung eingetreten ist zwischen den zwei Oximgruppen eines Parachinonoxims.

Analog wie den Aminophloroglucindicarbonsäureester versuchte ich schließlich auch das Aminophloroglucin, das ich gewonnen hatte aus Nitrophloroglucin, zu kondensieren zu einem Derivat des Diphenylamins. Allein ich konnte bloß ein Produkt isolieren, dessen Einheitlichkeit wegen seiner amorphen Beschaffenheit nicht feststeht, das aber nach der Analyse und der Aehnlichkeit mit dem Ester $C_{12}H_{21}O_{12}N$ wohl die folgende Formel besitzt



Reduktion des Nitro-phloroglucin-dicarbonsäureesters.

Die Reduktion des Nitroesters wurde nach der Vorschrift von Leuchs[6] und Geserick mit Zink und Salzsäure ausgeführt. Neben Aminophloroglucin-dicarbonsäureester entstanden aber bei der Reduktion noch zwei andere Produkte, die bei der Verarbeitung größerer Mengen isoliert werden konnten. Darum soll die Ausführung beschrieben werden.

---

6. B. 41, 4183 (1908).

30 g Nitro-phloroglucin-dicarbonsäureester wurden in 800 ccm heißem Alkohol gelöst. Dann wurden 120 g granuliertes Zink eingetragen und 100 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,19) allmählich zugefügt. Das Gemisch wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbad gekocht, wobei sich die Flüssigkeit zunächst dunkel, zuletzt hellgelb färbte. Die Lösung wurde von nicht verbrauchtem Zink dekantiert und mit wenig kaltem Wasser versetzt, wobei 0,15 g eines gelben Körpers ausfielen, der sofort abgesaugt wurde. Dieser Körper, zweimal aus absolutem Alkohol umkristallisiert, schmilzt bei 187° und ist identisch mit demjenigen, der aus dem Ketenchinon $C_{22}H_{21}O_{13}N$, oder aus dessen Reduktionsprodukt $C_{22}H_{21}O_{12}N$ durch weitere Reduktion entsteht; er wird später eingehend beschrieben.

Das Filtrat wurde nochmals mit Wasser versetzt und gut abgekühlt; so erfolgte die vollständige Abscheidung des Aminoesterchlorhydrats, das nach dem Absaugen mit Aceton ausgewaschen wurde. Ausbeute 21,5—25 g.

Aus Aceton, der Waschflüssigkeit, wurde durch Verdunsten 0,4 g eines Esters erhalten, der frei von Stickstoff war und durch die Untersuchung als Tetraoxy-benzoldicarbonsäureester erkannt wurde. Manchmal konnte ich den gelben Körper durch Zugabe von Wasser nicht ausfällen, dann befand auch er sich schließlich im Aceton, woraus er sich beim Verdunsten zuerst abscheidet.

Ich nehme an, daß ein Teil des entstandenen Aminoesters unter Abspaltung eines Moleküls Ammoniak und Wasser sich kondensiert und der entstehende Ester sofort zu dem gelben Körper reduziert wird; ein anderer Teil Aminoester reagiert mit einem Molekül Wasser und tauscht die Amino- gegen die Hydroxylgruppe aus.

Diese beiden Körper konnte man früher nicht beobachten, da sie in sehr geringer Menge entstehen, und man damals nur 3 g Nitroester verarbeitete.

Tetraoxy-benzol-dicarbonsäureester.

$C_6(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$.

Dieser Ester, der bei der Reduktion der Nitroverbindung in geringer Menge als Nebenprodukt erhalten wurde, ließ sich in besserer Ausbeute in folgender Weise darstellen:

Entweder wurden 3,9 g Amino-phloroglucin-dicarbonsäureester-chlorhydrat in 1900 ccm Wasser suspendiert und 15 ccm Chloroform zugefügt. Nachdem man dieses zwei Wochen hatte stehen lassen, schieden sich allmählich lange, weiße, feine Nadeln ab, die vorsichtig vom Chloroform dekantiert und aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert wurden.

Die Menge dieser Kristalle betrug 0,1 g. Es war Tetraoxybenzol-dicarbonsäureester und die wässerige Lösung lieferte dreimal mit Chloroform extrahiert weiter 1,2—1,5 g des Produktes, das unten als Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester beschrieben ist.

2 g Amino-phloroglucin-dicarbonsäureester-chlorhydrat wurden in 500 ccm Wasser suspendiert und dann fünf Stunden lang im Kohlensäurestrom gekocht. Während beim Kochen das Salz des Aminoesters in Lösung ging, schieden sich beim Erkalten Kristalle ab, deren Menge nach dem Absaugen und Trocknen ein Gramm betrug. Diese waren ein Gemenge, das zur Trennung mit wenig absolutem Alkohol erhitzt wurde, wobei 0,6 g unlöslicher Anteil als Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester identifiziert wurden, während der in absolutem Alkohol gelöste Teil nach dem Abkühlen 0,3 g Tetraoxy-benzol-dicarbonsäureester lieferte.

Es ist also anzunehmen, daß der Aminoester nur teilweise durch Wasser völlig zerlegt wird und Tetraoxy-benzolderivat und Salmiak gibt, während in der Hauptsache eine Abspaltung von einem Molekül Ammoniak aus zwei Molekülen Ester erfolgt.

Für die Analyse wurde das Benzolderivat aus wenig

Eisessig umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

0,1641 g Subst.: 0,3029 g CO_2; 0,0750 g H_2O.

Für $C_{12}H_{14}O_8$:

Ber.: C 50,34; H 4,89.

Gef.: C 50,34; H 5,12.

Die Substanz schmilzt bei 116° (korr. 117°). Sie ist sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform. In heißem Eisessig und Alkohol ist sie leicht löslich, schwerer in der Kälte, in Petroläther kaum löslich, ziemlich löslich in Aether, ziemlich schwer löslich in Benzol, ziemlich löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol. Sie kristallisiert in Nadeln oder dünnen Prismen. Mit Kalilauge gibt sie eine dunkelgrüne Färbung und es scheiden sich grüne Flocken ab. Mit Soda gibt sie eine rot violette, mit Ammoniak eine rötlich-gelbe Lösung. In konzentrierter Salpetersäure ist sie löslich mit roter Farbe, in konzentrierter Salzsäure kaum löslich.

Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters zum Derivat des Diphenylamins.

Der freie Amino-phloroglucin-dicarbonsäureester erleidet eine eigentümliche Kondensation durch teilweise Abspaltung von Ammoniak. Sie geht am besten in alkoholischer Lösung vor sich. Es entstehen dabei noch zwei andere Produkte, die wohl durch sekundäre Veränderungen des primär entstehenden Hexaoxydiphenylamin-tetracarbonsäureesters sich bilden.

10 g Amino-phloroglucin-dicarbonsäureester-chlorhydrat[7] wurden fein zerrieben in 500 ccm Wasser suspendiert und dreimal mit je 60 ccm Chloroform extrahiert. Dieses

7. B. 41, 4183 (1908).

färbte sich dunkelgelb, während der Niederschlag verschwand. Dann enthält die wässerige Schicht Salzsäure und auch noch etwas Aminoester, der bei längerem Stehen Tetraoxy-benzolderivat lieferte. Nach dem Verdampfen der getrockneten Chloroformlösung wurde die zurückgebliebene, grünlich gefärbte Kristallmasse unter schwachem Erwärmen in so viel Methylalkohol gelöst, daß in der Kälte keine Abscheidung von Nadeln des Esters eintrat. Nach kurzer Zeit begann die Abscheidung schwerer Kristalle. Nachdem man das Gemenge 3—5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur hatte stehen lassen, saugte man die Kristalle ab und kristallisierte dieses so gewonnene Produkt aus Eisessig um, wobei 3,2—3,5 g des in schön glänzenden, weißen Prismen kristallisierenden Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureesters vom Schmelzpunkt 187° erhalten wurden.

Die methylalkoholische Mutterlauge wurde im Vakuum bis auf die Hälfte konzentriert. Nach zwei Wochen wurde die ausgefallene Substanz abfiltriert und mit Eisessig ausgekocht, wobei 0,1 g eines in langen, feinen, gelben Nadeln kristallisierenden Körpers zurückblieb, der bei 259° unter Zersetzung schmolz.

Das Filtrat von diesem Ester wurde mit Wasser verdünnt, wobei 2,3—3,2 g eines braunen Körpers ausfielen, welcher aus Alkohol umkristallisiert lange, braune Nadeln vom Schmelzpunkt 190—191° lieferte. Dieser Körper war identisch mit dem Ester, der durch Reduktion des Ketenchinons[8] mit schwefliger Säure gewonnen worden war.

Die oben beschriebene Kondensation findet statt unter Abspaltung von Ammoniak. Um eine Einwirkung des so entstehenden methylalkoholischen Ammoniaks auf die Aethylgruppen zu vermeiden[9] habe ich die nach Verdampfen der Chloroformlösung gebliebene Kristallmasse bei weiteren

---

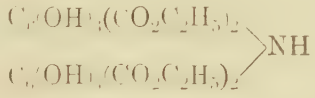
8. B. 41, 4178 (1908).
9. Vgl. diese Arbeit.

Versuchen in Aethylalkohol aufgenommen. Auch so erhielt ich 3,2 g des Hexaoxy-diphenylaminderivates und 2,5—3 g von dem Reduktionsprodukt des Ketenchinons, aber nicht den gelben Körper vom Schmelzpunkt 259°. Die aus äthylalkoholischer Lösung gewonnenen Produkte scheinen sofort reiner zu sein, da sie nach dem Umkristallisieren sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

Bei der Darstellung des Tetraoxy-benzol-dicarbonsäureesters ist schon beschrieben, daß aus 2 g Aminoesterchlorhydrat beim Kochen mit 500 ccm Wasser im Kohlensäurestrom auch 0,6 g Hexaoxy-diphenylaminderivat entstand.

Es folgt die Beschreibung der drei dargestellten Kondensationsprodukte:

Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester.



Für die Analyse wurde das Präparat zweimal aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuum bei 110° über Natronkalk getrocknet.

0,1544 g Subst.: 0,2930 g CO_2; 0,0663 g H_2O.
0,1730 g Subst.: 3,5 ccm N (18°, 765 mm).
0,1652 g Subst.: 0,3138 g CO_2; 0,0686 g H_2O.
0,1374 g Subst.: 3,05 ccm N (18°, 760,5 mm).
0,1542 g Subst.: 0,2951 g CO_2; 0,0724 g H_2O.
0,2693 g Subst.: 5,6 ccm N (14°, 761 mm).

Für $C_{24}H_{27}O_{14}N$:
Ber.: C 52,07; H 4,88; N 2,53.
Gef.: C 51,75; H 4,81; N 2,36.
Gef.: C 51,80; H 4,65; N 2,57.
Gef.: C 52,19; H 5,25; N 2,45.

Die Substanz schmilzt bei 186—187° (korr. 189°). Sie kristallisiert in schönglänzenden, weißen Prismen. In Wasser ist sie kaum löslich, sehr schwer in Aether, Ligroin, Essigester, schwer löslich in Alkohol und Aceton. In Eisessig löslich 1:30 in der Wärme, schwerer in der Kälte, löslich in heißem Benzol und leicht in Chloroform. In Kalilauge löslich mit einer intensiven, dunkelblauen Färbung, in Ammoniak löslich mit gelber Färbung. Mit konzentrierter Salpetersäure gibt die Substanz rote Färbung und es scheiden sich gelbe Flocken ab. Mit Essigsäureanhydrid gibt der Körper ein Heptaacetylderivat, das wie unten angegeben, dargestellt wurde.

Heptaacetylderivat des Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureesters.

$$\begin{matrix} C_6(O.CO.CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2 \\ C_6(O.CO.CH_3)_3(CO_2C_2H_5)_2 \end{matrix} \!\!>\!\! N.CO.CH_3$$

2,8 g Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester wurden mit 14 g Essigsäureanhydrid und 0,6 g geschmolzenem Natriumacetat dreiviertel Stunden gelinde gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit in 30 ccm Wasser gegossen, wobei sich zunächst ein Oel abschied. Essigsäure und Anhydrid wurden durch Natriumbicarbonat entfernt, wobei das Oel zu einer harzigen Masse erstarrte, die aus 35 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert wurde. Ausbeute 2,2 g.

Für die Analyse wurde das Präparat nochmals aus dreißig Volumteilen absolutem Alkohol umkristallisiert und bei 110° an der Luft getrocknet.

0,1870 g Subst.: 0,3660 g CO_2; 0,0820 g H_2O.

0,2039 g Subst.: 3,1 ccm N (15°, 770 mm).

0,1796 g Subst.: 0,3527 g CO_2; 0,0805 g H_2O.

Für $C_{38}H_{41}O_{21}N$:

Ber.: C 53,83; H 4,84; N 1,65.

Gef.: C 53,38; H 4,90; N 1,80.

Gef.: C 53,56; H 5,01.

Die Zahlen stimmen auf ein Hepta-acetylderivat. 0,2092 g Substanz in 15,8742 g Benzol aufgelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0,075°. — 0,3084 g Substanz in 15,8742 g Benzol aufgelöst, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0,11°. — 0,6985 g Substanz in 15,7430 g Eisessig aufgelöst, bewirkten eine Depression von 0,215°.

Für $C_{38}H_{41}O_{21}N$:

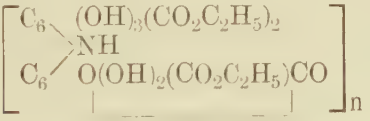
Ber.: Molekulargewicht 847.

Gef.: Molekulargewicht 878, 883, 805.

Die Zahlen stimmen auch auf ein Hepta-acetylderivat.

Die Substanz schmilzt bei 203—204° (korr. 207°). Sie ist in Wasser kaum löslich, in Aether sehr schwer löslich, leicht löslich in Benzol und Alkohol in der Wärme, schwerer in der Kälte. In Chloroform und Aceton leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Essigester.

Polymeres Lacton aus Haxaoxy-diphenyl-amin-tetracarbonsäureester.



Für die Analyse wurde der gelbe Körper aus 400 Volumteilen Eisessig umkristallisiert und im Vakuum bei 110° getrocknet.

0,1061 g Subst.: 0,2030 g CO_2; 0,0439 g H_2O.

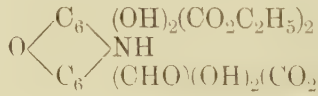
0,1455 g Subst.: 3,7 ccm N (20°, 758 mm).

0,1343 g Subst.: 0,2560 g CO_2; 0,0529 g H_2O.

Für $C_{22}H_{21}O_{13}N$:
Ber.: C 52,08; H 4,14; N 2,76.
Gef.: C 52,19; H 4,63; N 2,90.
Gef.: C 51,99; H 4,40.

Der Körper kristallisiert in gelben Nadeln und schmilzt gegen 259° unter Zersetzung (korr. 260°). Mit Alkali gibt er eine gelbe Lösung. Die Analysenzahlen für diesen Körper stimmen gut überein mit den berechneten Zahlen für das Lacton aus Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester, aber der oben beschriebene Körper unterscheidet sich von dem Lacton durch den höheren Schmelzpunkt 259°, während das Lacton gegen 216° schmilzt und durch die weit geringere Löslichkeit in allen Mitteln. Dies sind Gründe zu vermuten, daß dieser Körper ein Polymeres des Lactons ist. Man weiß, daß auch die ähnlichen Derivate der Salicylsäure in polymeren Formen verschiedener Molekulargröße, als Disalicylid und Tetrasalicylid vorkommen.

Reduktionsprodukt $C_{22}H_{21}O_{12}N$ des Ketenchinons.



Für die Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkristallisiert und bei 110° an der Luft getrocknet.
0,0840 g Subst.: 0,1641 g CO_2; 0,0328 g H_2O.
0,1492 g Subst.: 0,2930 g CO_2; 0,0562 g H_2O.
0,1412 g Subst.: 3,4 ccm N (17°, 753 mm).

Für $C_{22}H_{21}O_{12}N$:
Ber.: C 53,77; H 4,28; N 2,61.
Aus Methylalkohol Gef.: C 53,28; H 4,37.
Gef.: C 53,56; H 4,22; N 2,77.
Der Körper kristallisiert in braunen Nadeln, schmilzt

bei 192—193°, nachdem er gegen 130° sich ziegelrot, in der Nähe des Schmelzpunktes wieder dunkel gefärbt hat. Das Präparat ist nach der Analyse und seinen Eigenschaften identisch mit dem von Leuchs[10] und Geserick erhaltenen Produkt, das durch Reduktion des chinonartigen Esters $C_{22}H_{21}O_{13}N$ mit schwefliger Säure gewonnen war.

Verhalten des Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureesters gegen konzentrierte Salpetersäure. Bildung des Lactons $C_{22}H_{21}O_{13}N$ und des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$.

Eine merkwürdige Reaktion erfolgt bei der Behandlung des Hexaoxy-diphenylaminderivates mit konzentrierter Salpetersäure. Uebergießt man den Ester mit solcher, so macht sich sogleich der Beginn einer Reaktion durch Eintreten einer violettroten Färbung und Ausscheidung eines gelben Niederschlages bemerkbar. Der Versuch wurde wie folgt angestellt.

4 g Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester wurden in der Kälte mit 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt, wobei der Ester mit violettroter Farbe in Lösung ging, während nitrose Gase entwichen. Bald darauf schied sich ein gelber Niederschlag ab, der nach 10 Minuten auf Asbest abgesaugt wurde. Aus heißem Benzol umkristallisiert, lieferte er 1,5—1,6 g lange zitronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt gegen 217°.

Die salpetersaure Mutterlauge wurde mit 40 ccm Wasser verdünnt, der ausgefallene rotbraune Körper abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. So erhielt ich 1,8 g braune Nadeln, die bei 192—193° schmolzen.

Für die Analyse wurden die gelben Nadeln ein zweites Mal aus 40 Volumteilen heißem Benzol umkristallisiert und an der Luft bei 110° getrocknet.

10. Ber. 41, 4179 (1908).

0,1510 g Subst.: 0,2887 g CO_2; 0,0609 g H_2O.
0,1529 g Subst.: 0,2926 g CO_2; 0,0592 g H_2O.
0,1870 g Subst.: 4 ccm N (15°, 754 mm).

Für $C_{22}H_{21}O_{13}N$:
Ber.: C 52,08; H 4,14; N 2,76.
Gef.: C 52,14; H 4,51.
Gef.: C 52,19; H 4,33; N 2,48.

Der Körper zeigt absolut dieselben Eigenschaften wie das bei der Behandlung des Phloroglucin-dicarbonsäureesters mit konzentrierter Salpetersäure erhaltene Lacton[11], ist also identisch mit ihm.

Für die Analyse wurden die braunen Nadeln wieder aus Alkohol umkristallisiert und an der Luft bei 110° getrocknet.

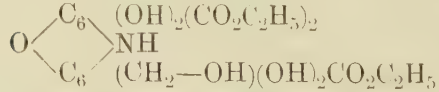
0,1605 g Subst.: 0,3148 g CO_2; 0,0617 g H_2O.
0,1729 g Subst.: 4,1 ccm N (22°, 751 mm).

Für $C_{22}H_{21}O_{12}N$:
Ber.: C 53,77; H 4,28; N 2,61.
Gef.: C 53,50; H 4,30; N 2,66.

Der Vergleich bestätigte die Identität dieses Körpers mit dem nach dem Verfahren von Leuchs[12] und Geserick dargestellten Präparat der gleichen Zusammensetzung. Es lieferte auch ebenso wie dieses bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure einen gelben Ester vom Schmelzpunkt 187°, dessen Darstellung unten beschrieben wird.

Reduktion der Ester.

$C_{22}H_{21}O_{13}N$ und $C_{22}H_{21}O_{12}N$ zu $C_{22}H_{23}O_{12}N$.



1 g des braunen Esters ($C_{22}H_{21}O_{12}N$) wurde mit 40 ccm

11. B. 41, 4180 (1908).
12. B. 41, 4179 (1908).

Eisessig in der Kälte versetzt und 5 g Zinkstaub in die Lösung allmählich eingetragen. Das Gemisch schüttelte man 2 Minuten lang um, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden war, wobei zugleich ein gelber Niederschlag sich ausschied. Die Flüssigkeit mit dem gelben Niederschlag wurde von Zink dekantiert, mit Wasser völlig ausgefällt und sofort abgesaugt. Die auf dem Filter gebliebene Menge wurde in 25 ccm Eisessig aufgelöst, von noch vorhandenem Zinkstaub heiß abfiltriert und die Kristalle sofort nach dem Erkalten abgesaugt. Ausbeute an ungelöstem Präparat 0,95 g.

Das Chinon ($C_{22}H_{21}O_{13}N$) in gleicher Weise reduziert, lieferte 0,9 g desselben Körpers.

Die Reduktion wurde auch mit Zink und Salzsäure in heißer alkoholischer Lösung ausgeführt, dabei wurden aber nur 0,2 g von dem gelben Reduktionsprodukt erhalten.

Für die Analyse wurde der Körper wieder aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuum über Natronkalk bei 110° getrocknet.

0,1398 g Subst.: 0,2729 g CO_2; 0,0599 g H_2O.
0,1212 g Subst.: 0,2385 g CO_2; 0,0541 g H_2O.
0,1352 g Subst.: 3,2 ccm N (21°, 758 mm).

Für $C_{22}H_{23}O_{12}N$:
Ber.: C 53,54; H 4,66; N 2,83.
Gef.: C 53,23; H 4,79.
Gef.: C 53,66; H 4,99; N 2,70.

Der Körper schmilzt bei 186–187°, er kristallisiert in gelben Nadeln und ist schwer löslich in Benzol, in heißem absolutem Alkohol 1:250, in heißem Eisessig 1:10. Bei langem Kochen färbt sich die Lösung rotviolett. Mit Kalilauge gibt er eine Lösung, die rotviolett ist wie die von Kaliumpermanganat, unter Abscheidung von Flocken, nach einiger Zeit verschwindet diese Farbe und die Lösung färbt sich blau.

Spaltung des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$ durch Hydroxylamin.

2 g des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$ wurden erhitzt mit einer Lösung von Hydroxylamin, die aus 0,82 g Hydroxylaminchlorhydrat in 2 ccm Wasser und 1,2 ccm 10 n-Natronlauge (3 Aequivalenten) bereitet war und mit 60 ccm absolutem Alkohol. Nach zweistündigem Kochen hatten sich im Kühler Kristalle von Ammoniumcarbonat angesetzt und das zuerst abgeschiedene Salz des Esters war fast völlig verschwunden bis auf eine geringe Menge, die zusammen mit dem Kochsalz heiß abfiltriert wurde und beim Ansäuern den ursprünglichen Ester lieferte. Das Filtrat wurde mit Wasser und Essigsäure versetzt, wobei 0,6 g eines roten Körpers ausfielen, der sofort abgesaugt wurde. Aus 15 Volumteilen absolutem Alkohol umkristallisiert, lieferte er zugespitzte, dunkelrote Prismen vom Schmelzpunkt 137—138°.

Das erste Filtrat vom roten Oxim ließ noch 0,3 g unreines Produkt ausfallen, teils direkt, teils nach dem Eindampfen im Vakuum.

Zur Isolierung des zweiten Produktes nahm ich den Rückstand in Wasser auf und extrahierte mit Chloroform. Beim Verdampfen blieben 0,7 g einer dunkelgelben Substanz zurück, die ich zuerst aus heißem Alkohol, dann aus Aceton umlöste und so in dunkelgelben Prismen und Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141° erhielt.

Die Wirkung des Hydroxylamins auf den Ester scheint stets die gleiche zu sein. Bei Verwendung größerer Mengen der Base erfolgt keinesfalls der Eintritt von mehr Stickstoff, bei der kleinerer bleibt ein Teil des Esters unverändert, während die zwei Produkte in gleichem Verhältnis erhalten werden.

Dioxy-chinonoximimid-dicarbonsäureester.

$C_6(N\text{-}OH)(NH)(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Für die Analyse wurde das dunkelrote Oxim bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1120 g Subst.: 0,1989 g CO_2; 0,0484 g H_2O.
0,1325 g Subst.: 10,8 ccm N (20°, 757 mm).
0,1543 g Subst.: 0,2739 g CO_2; 0,0649 g H_2O.
0,1563 g Subst.: 12,6 ccm N (16°, 765 mm).
0,1438 g Subst.: 0,2557 g CO_2; 0,0604 g H_2O.

Für $C_{12}H_{11}O_7N_2$:
Ber.: C 48,32; H 4,69; N 9,39.
Gef.: C 48,43; H 4,86; N 9,29.
Gef.: C 48,41; H 4,71; N 9,46.
Gef.: C 48,49; H 4,70.

Der Körper schmilzt bei 137—138°, er kristallisiert in zugespitzten, dunkelroten Prismen und ist in heißem Wasser sehr wenig löslich, wenig in Aether, ziemlich leicht in heißem Eisessig, Essigester, leicht in Chloroform, Aceton. In Soda mit gelbroter Farbe löslich.

Wenn man dieses Oxim öfters aus absolutem Alkohol umkristallisierte, sprach die Analyse dafür, daß NOH zu NH reduziert wurde:

0,1656 g Subst.: 0,3008 g CO_2; 0,0742 g H_2O.
Für $C_{12}H_{14}O_6N_2$:
Ber.: C 49,64; H 4,82; N 9,9.
Gef.: C 49,54; H 5,01.

Dieses Präparat war durch Einwirkung von 6 Aequivalenten Hydroxylamin erhalten, und es sah heller aus als das andere, der Schmelzpunkt war jedoch der gleiche.

Tetraoxy-benzaldoxim-Monocarbonsäureester.

$C_6(CH = NOH).(OH)_4(CO_2C_2H_5)$.

Die für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten dunkelgelben Nadeln blieben bei 100° völlig konstant.

0,1502 g Subst.: 0,2561 g CO_2; 0,0568 g H_2O.
0,1081 g Subst.: 5 ccm N (17°, 763 mm).
0,1760 g Subst.: 0,3019 g CO_2; 0,0699 g H_2O.

Für $C_{10}H_{11}O_7N$:

Ber.: C 46,69; H 4,28; N 5,45.
Gef.: C 46,50; H 4,23; N 5,39.
Gef.: C 46,78; H 4,44.

Dieses Oxim schmilzt bei 140—141°, es kristallisiert in dunkelgelben Prismen und Nadeln und ist sehr leicht löslich in Chloroform, wenig in Aether, ziemlich in Aceton und heißem Eisessig, sehr wenig in heißem Wasser, Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) nimmt es mit rotgelber Farbe auf und verwandelt es in farblose Nadeln.

Bei der Einwirkung von 6 Aequivalenten Hydroxylamin, sah dieses Oxim dunkler aus, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sprachen dafür, daß zwei Moleküle des Körpers durch Abspaltung eines Moleküls Wasser sich wieder kondensieren. Jedoch ist es auch möglich, daß die so erhaltenen Präparate, die öfters aus Alkohol umkristallisiert waren, dabei eine Veränderung erlitten haben.

0,1124 g Subst.: 0,1978 g CO_2; 0,0444 g H_2O.
0,0856 g Subst.: 0,1510 g CO_2; 0,0372 g H_2O.
0,1522 g Subst.: 0,2688 g CO_2; 0,0595 g H_2O.

Für $C_{20}H_{20}O_{13}N_2$:

Ber.: C 48,38; H 4,03; N 5,64.
Gef.: C 48,02; H 4,42.
Gef.: C 48,11; H 4,86.
Gef.: C 48,16; H 4,37.

Der Schmelzpunkt blieb derselbe: 140—141°.

Das Reduktionsprodukt des Lactons aus Hexaoxy-diphenylaminderivat.

$$C_6\ (OH)_3(CO_2C_2H_5)_2$$
$$\quad\ NH$$
$$C_6'\ H_2(OH)_2(CO_2C_2H_5)$$

2 g Lacton aus Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäureester wurden mit 50 ccm Eisessig versetzt und mit 8 g Zinkstaub 10 Minuten lang in der Kälte umgeschüttelt, bis der Lactonester in Lösung gegangen war. Dann wurde von Zinkstaub dekantiert, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und zur Zersetzung der Zinksalze mit 5 ccm 5 n-Salzsäure versetzt. Der entstandene gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt und aus 20 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei 0,9 g eines zwischen 130—145° schmelzenden Produktes ausfielen, welches nach öfterem Umkristallisieren bei 143—145° schmilzt und einen einheitlich in zugespitzten Prismen kristallisierenden Körper darstellt. Die Menge dieser Körper betrug aber nur 0,2 g.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 110° an der Luft getrocknet.

0,1557 g Subst.: 0,3124 g CO_2; 0,0720 g H_2O.
0,1600 g Subst.: 0,3194 g CO_2; 0,0728 g H_2O.

Für $C_{21}H_{23}O_{11}N$:

Ber.: C 54,19; H 4,95; N 3,01.
Gef.: C 54,72; H 5,17.
Gef.: C 54,44; H 5,07.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Der Körper gibt eine intensiv gelbe Lösung mit Kalilauge. Die bei der Analyse oben angegebenen Zahlen sprechen auf jeden Fall für die Abspaltung einer Kohlendioxydgruppe. Ich vermute, daß in das Ausgangsmaterial außerdem nicht mehr als zwei Wasserstoffatome eingetreten sind. Eine weitere Untersuchung konnte ich wegen der geringen Ausbeute noch nicht ausführen. Die Mutterlauge

von der beschriebenen Substanz lieferte beim Eindunsten einen zweiten Ester, der in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 105° kristallisierte.

Lacton $C_{22}H_{21}O_{13}N$ und Hydroxylamin.

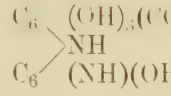
2 g Lacton wurden erhitzt mit einer Lösung von Hydroxylamin, die aus 1,65 g Hydroxylaminchlorhydrat in 3 ccm Wasser und 2,4 ccm 10 n-Natronlauge (6 Aequivalenten) bereitet war, und mit 50 ccm absolutem Alkohol. Nach anderthalbstündigem Kochen wurde die Lösung von abgeschiedenem Kochsalz heiß abfiltriert und das Filtrat mit Wasser und Essigsäure versetzt. Nach dem Abkühlen wurde der abgeschiedene weiße Niederschlag abgesaugt und lieferte 1,6 g eines aus zwei Körpern bestehenden Gemisches. Dieses wurde mit 30 ccm absolutem Alkohol auf 50° erhitzt und heiß abgesaugt, wobei 0,56 g ungelöst blieben. Aus dem heißen Filtrat fiel ein Gramm eines kristallisierenden Körpers aus. Dieser, aus 8 Volumteilen absolutem Alkohol umkristallisiert, lieferte weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°.

Die schwer lösliche Substanz (0,56 g) aus 150 Volumteilen absolutem Alkohol zweimal umkristallisiert, bildete lange, weiße, gekreuzte Nadeln vom Schmelzpunkt 207°.

Die Wirkung des Hydroxylamins auf den Lactonester scheint einerseits die zu sein, daß eine Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt und an seine Stelle eine Imidogruppe eintritt, die Para-Kohlenstoffatome verbindet, oder daß zwei -NOH mit weiterer Abspaltung eines Moleküls Wasser in Para-Stellung eintreten.

Keinesfalls nimmt das Molekül aber mehr als zwei Stickstoffatome auf.

Tricarbonsäureester des Trioxyphenyl-dioxypara-endiminophenyl-amins.



Für die Analyse wurde diese Imidoverbindung im Vakuum über Schwefelsäure vollständig getrocknet.

0,1875 g Subst.: 0,3617 g CO_2; 0,0789 g H_2O.

0,1450 g Subst.: 7,3 ccm N (18°, 766 mm).

0,1520 g Subst.: 0,2926 g CO_2; 0,0646 g H_2O.

Für $C_{21}H_{22}O_{11}N_2$:

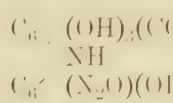
Ber.: C 52,72; H 4,60; N 5,85.

Gef.: C 52,61; H 4,70; N 5,85.

Gef.: C 52,50; H 4,76.

Die Substanz schmilzt bei 130—131°, sie kristallisiert in farblosen Nadeln und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester schon in der Kälte, schwerer in Aether und Benzol, leicht löslich in Eisessig, in Soda und Alkali löslich mit intensiv gelber Färbung.

Ester $C_{21}H_{21}O_{12}N_3$.



Für die Analyse wurde das Präparat im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0962 g Subst.: 0,1763 g CO_2; 0,0379 g H_2O.

0,1020 g Subst.: 7,4 ccm N (18°, 756 mm).

Für $C_{21}H_{21}O_{12}N_3$:

Ber.: C 49,70; H 4,14; N 8,28.

Gef.: C 49,98; H 4,41; N 8,33.

Das Präparat schmilzt bei 207—208° unter Zersetzung, es kristallisiert in weißen gekreuzten Nadeln und ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heißem Eisessig, in verdünnter Kalilauge mit schwachgelber Färbung.

Amino-phloroglucin-chlorhydrat.

$C_6H_2(OH)_3NH_2HCl$.

Durch Reduktion des Nitro-phloroglucins[13] habe ich Amino-phloroglucin-chlorhydrat, wie folgt, dargestellt:

4 g Nitro-phloroglucin wurden in 120 ccm Wasser in der Wärme gelöst und weiter mit 8 g Zinn und 15 ccm konzentrierter Salzsäure eine Viertelstunde gekocht. Die klare Flüssigkeit wurde von Zinn dekantiert, das unveränderte Nitro-phloroglucin (0,2—0,3 g) mit Aether extrahiert und die wässerige Lösung des Amins mit Tierkohle in der Kälte geschüttelt. Die Lösung wurde im Vakuum bis auf die Hälfte konzentriert, mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und durch Abkühlung in Eis das entstandene Hydrochlorid zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 3 g.

Für die Analyse wurde das Salz in 20 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 ccm Salzsäure gefällt und die Operation wiederholt. Dann erhielt die Substanz keine Asche mehr.

0,1322 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei 110° an der Luft 0,0128 g H_2O.

Für $C_6H_2(OH)_3NH_2HCl.H_2O$:

Ber.: H_2O 9,21.

Gef.: H_2O 9,68.

0,1131 g wasserfreie Subst.: 0,1680 g CO_2; 0,0470 g H_2O.

---

13. B. 41, 4182 (1908); A. 119, 200.

0,1380 g wasserfreie Subst.: 9,3 ccm N (14°, 770 mm).

Für $C_6H_8O_3NCl$:

Ber.: C 40,56; H 4,51; N 7,88.

Gef.: C 40,51; H 4,65; N 7,99.

Die Substanz kristallisiert in massiven sechsseitigen Tafeln. Sie zersetzt sich ohne zu schmelzen gegen 220° und ist in Wasser und Aceton sehr leicht löslich, in Eisessig und Chloroform schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, löslich in Kalilauge und Ammoniak mit rotgelber Farbe.

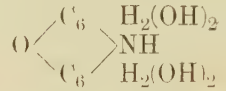
Freies Amino-phloroglucin erleidet eine Kondensation in äthylalkoholischer Lösung. Läßt man eine solche Lösung lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich allmählich ein schwarzer Niederschlag ab, während der Alkohol sich tief braun färbt.

Das beschriebene Chlorhydrat ist isomer mit dem Hydrochlorid des Trioxy-amino-benzols, das Oettinger[14] durch 4—5stündiges Kochen von salzsaurem Salz des 2,4,6 Triaminophenols mit 1000—1500 ccm Wasser im Wasserstoffstrom erhalten hat, welches aber 2 Hydroxylgruppen in Orthostellung enthalten soll.

Das nach der Vorschrift von Hlasiwetz[15] aus Phloroglucin erhaltene Nitroderivat entstand in sehr geringer Menge und sah nicht wie das Präparat von Leuchs[16] und Geserick aus. Darum habe ich zu seiner Darstellung die von Leuchs und Geserick angegebene Vorschrift gebraucht.

14. M. 16, 249.
15. A. 119, 200.
16. B. 41, 4182.

Kondensationsprodukt des Amino-phloroglucins.



1,8 g Amino-phloroglucin-hydrochlorat wurden in 20 ccm absolutem Alkohol in der Kälte gelöst und eine Lösung von 0,2 g Natrium in 10 ccm Alkohol zugegeben. Die Lösung färbte sich gelblich und es erfolgte sofort eine Abscheidung von Natriumchlorid, von dem die Flüssigkeit sogleich abfiltriert wurde. Mit der Zeit wurde die Lösung tief braun gefärbt und es schied sich allmählich ein schwarzer Niederschlag ab. Nachdem man die Lösung zwei bis drei Wochen hatte stehen lassen, saugte man die Flüssigkeit ab. So erhielt man 1,5 g des schwarzen Niederschlages.

Dasselbe schwarze, glänzende Produkt entstand, wenn man die alkoholische Lösung des Amino-phloroglucins im Vakuum bis zum Trocknen verdunstete.

Für die Analyse wurde die Substanz in wässrigem Ammoniak aufgelöst, mit verdünnter Salzsäure gefällt und die Operation wiederholt. Das so gereinigte Präparat war im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° getrocknet worden.

0,2085 g Subst.: 0,4395 g CO_2; 0,0789 g H_2O.
0,1349 g Subst.: 7 ccm N (22°, 752 mm).
0,1608 g Subst.: 8,4 ccm N (21°, 752 mm).
Für $C_{12}H_9O_5N$:
Ber.: C 58,29; H 3,64; N 5,66.
Gef.: C 57,49; H 4,23; N 5,82, 5,89.

Der Körper zersetzt sich gegen 300°, er ist kaum löslich in allen Lösungsmitteln, er ist hygroskopisch.

Obwohl die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht ganz gut stimmen, fasse ich doch diesen Körper als Kondensationsprodukt zwischen zwei Molekülen Amino-phloro-

glucin, entstanden durch Abspaltung eines Moleküls Ammoniak und außerdem eines Moleküls Wasser, auf, weil bei der Kondensation des Amino-phloroglucin-dicarbonsäureesters ein analoges Produkt erhalten wird[17].

Die weitere Untersuchung dieses nicht kristallisierten Körpers unterblieb.

17. Vgl. diese Arbeit. — B. 41, 4179 (1908).

II. Ueber den Ersatz von Alkylresten in Säureestern mit Hilfe von Ammoniak.

Sehr oft erfolgt der Austausch eines esterartig gebundenen Alkyls gegen ein anderes, wenn man den Ester mit dem betreffenden Alkohol kocht. Ueber diese Frage haben besonders Bachmann[1], Friedel und Crafts[2], Röse[3] und Berthoni[4] gearbeitet. Der Ersatz ist allerdings oft ziemlich unvollständig und in vielen Fällen tritt er gar nicht ein, zumal, wenn es sich um Ester mit wenig beweglichem Alkyl, also solche, welche schwer zu verseifen sind, handelt.

Marshall und Purdie[5] haben nun beobachtet, daß derartige Ester, z. B. Fumarsäure-, Maleinsäure-, Oxalsäure- und Zimtsäureester sich doch umwandeln, und zwar wenn man eine geringe Menge Natriumalkylat zufügt. Sie stellten ferner fest, daß auch gewisse alkalisch reagierende Salze wie Kaliumcarbonat imstande sind als Katalysatoren zu dienen.

Daß auch das Ammoniak in ähnlicher Weise wirken kann, scheint noch nicht bekannt zu sein. Der Phloroglucindicarbonsäureester ist ganz außerordentlich schwer verseifbar, so daß kochendes konzentriertes Alkali ihn unverändert läßt. Man kann diese Erscheinung erklären durch die sterische Wirkung der Ortho-Substituenten. Die geringe

1. A. 218, 50.
2. A. 130, 198; A. 133, 207.
3. A. 205, 240.
4. Ber. Referate 17, 251.
5. B. 20, 1555; Soc. 53, 391, 678.

Beweglichkeit der Estergruppen zeigt sich auch beim Kochen des Aethylesters mit Methylalkohol und des Methylesters mit Aethylalkohol, wobei überhaupt keine Umwandlung stattfindet. Um so merkwürdiger ist, daß diese schon in der Kälte quantitativ erfolgt, wenn dem betreffenden Alkohol etwas Ammoniak zugesetzt wird.

Ich habe ferner festgestellt, daß auch Malonsäureäthylester und Malonsäuremethylester sich gleich verhalten. Marshall und Purdie erklärten die von ihnen gefundene Reaktion analog der Claisenschen[6] Auffassung der Essigesterkondensation durch Annahme einer intermediär gebildeten additionellen Verbindung des Säureesters mit dem Alkylat. Eine solche Erklärung läßt sich auf den vorliegenden Fall nicht anwenden. Es ist wahrscheinlich, daß das saure Phloroglucinderivat und analog die anderen Ester mit Ammoniak richtige Salze bilden, daß dies auch geschieht mit Natriumalkylat, und daß diesen Salzen die gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegen manche Reagentien, in diesem Falle gegen Alkohole zukommt.

Ich möchte hier an Versuche von Emil Fischer[7] und A. Dilthey erinnern, aus denen hervorgeht, daß disubstituierte Malonester mit Ammoniak kaum mehr Amide liefern und es wäre interessant zu sehen, ob derartige Ester auch gegen Alkohole bei Gegenwart von Basen als Katalysatoren beständig sind.

Umwandlung des Phloroglucin-dicarbonsäurediäthylesters in den Methylester.

Den Phloroglucin-dicarbonsäureäthylester habe ich genau nach dem Verfahren von Leuchs[8] und Geserick dargestellt und gereinigt.

---

6. B. 20, 2179.
7. B. 35, 844 (1902).
8. B. 41, 4175 (1908).

1 g Phloroglucin-dicarbonsäure-äthylester wurde mit 10 ccm Methylalkohol übergossen, der zwei Aequivalente Ammoniak enthielt. Der Ester ging nach einiger Zeit in Lösung und nach kurzem schieden sich weiße Nadeln ab. Das Gemisch ließ man eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur stehen; dann wurde die Flüssigkeit abgesaugt, wobei 0,65 g eines bei 142—143° schmelzenden Produktes auf dem Filter blieben.

Das Filtrat wurde mit wenig Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei noch 0,2 g desselben Produktes ausfielen.

Die beiden Portionen aus 25 Volumteilen Methylalkohol umkristallisiert, lieferten weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 145°.

Für die Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1182 g Subst.: 0,2137 g CO_2; 0,0438 g H_2O.

Für $C_{10}H_{10}O_7$:

Ber.: C 49,58; H 4,13.

Gef.: C 49,31; H 4,15.

Der Methylester ist in Wasser unlöslich, löslich in heißem Alkohol, schwerer in der Kälte, ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, sehr leicht löslich in Essigester, leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkali, löslich in konzentrierter Salpetersäure mit violetter Färbung.

Bei 15stündigem Kochen von 1 g Phloroglucin-dicarbonsäure-diäthylester mit 10 ccm Methylalkohol habe ich keine Spuren von Methylester gefunden; der Schmelzpunkt blieb unverändert, während ein Gemisch von Aethyl- und Methylester unscharf von 97—128° schmilzt.

Um sicher nachzuweisen, daß der oben beschriebene Körper der Methylester ist, habe ich malonsaures Methyl in der bekannten Weise zum Derivat des Phloroglucins kondensiert.

Kondensation des Malonsäure-dimethylesters.

50 g malonsaures Methyl wurden mit einer Lösung von 4,36 g Natrium ($^1/_2$ Aequivalent) in 50 g Methylalkohol im Oelbad auf 130 –135° erhitzt und das Abdestillierende aufgefangen. Nach 3—4 Stunden hatte sich der Kolbeninhalt in eine gelbe feste Masse verwandelt, die mit Aether gewaschen und in Wasser aufgelöst wurde. Durch Zugabe von 40 ccm verdünnter Schwefelsäure wurde der freie Ester ausgefällt, der abgesaugt und aus Methylalkohol umgelöst wurde. Ausbeute 4,3 g.

Das so erhaltene Produkt besaß eine gelbe Färbung, die durch Kochen mit Tierkohle in Eisessiglösung leicht zu entfernen ist.

Für die Analyse wurde die Substanz aus Methylalkohol umkristallisiert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

0,1673 g Subst.: 0,3034 g CO_2; 0,0650 g H_2O.

Für $C_{10}H_{10}O_7$:

Ber.: C 49,58; H 4,13.

Gef.: C 49,46; H 4,34.

Der Ester kristallisiert in weißen Nadeln, die bei 145° (korr. 146°) schmelzen und zeigt dieselben Eigenschaften wie der oben beschriebene Körper. Ein Beweis, daß diese beiden Präparate absolut identisch sind, wird dadurch geliefert, daß ein Gemisch von gleichen Teilen der Körper keinen niedrigeren Schmelzpunkt hat.

Amid des Phloroglucin-dicarbonsäure-methylesters.

$C_6H(OH)_3(CO_2CH_3)(CONH_2)$.

1 g Phloroglucin-dicarbonsäure-äthylester wurde mit 10 ccm Methylalkohol übergossen, der 6 Aequivalente Ammo-

niak enthielt. Der Ester ging bald in Lösung und nach einiger Zeit schied sich eine kristallinische, gelblich gefärbte Masse ab. Nachdem man sie einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur hatte stehen lassen, saugte man die Flüssigkeit ab, wobei 0,4 g eines bei 235° unter Zersetzung schmelzenden Produktes isoliert wurden. Das Filtrat lieferte mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure versetzt noch 0,45 g desselben Produktes.

Die Färbung wurde durch Kochen mit Tierkohle in Eisessiglösung entfernt.

Die beiden Portionen wurden aus 40 Volumteilen heißem Eisessig umkristallisiert, worauf das Präparat gegen 240° unter Zersetzung schmolz.

Für die Analyse wurde das Amid im Vakuum bei 110° über Natronkalk getrocknet.

0,0908 g Subst.: 0,1582 g CO_2; 0,0369 g H_2O.
0,1814 g Subst.: 9,7 ccm N (17°, 747 mm).
0,1549 g Subst.: 0,2717 g CO_2; 0,0581 g H_2O.

Für $C_9H_9O_6N$:
Ber.: C 47,57; H 3,98; N 6,16.
Gef.: C 47,52; H 4,54; N 6,09.
Gef.: C 47,83; H 4,20.

Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Essigester, löslich in konzentrierter Salpetersäure mit roter Färbung, kaum löslich in konzentrierter Salzsäure.

Umwandlung des Phloroglucin-dicarbonsäure-methylesters in Aethylester.

0,5 g Phlroglucin-dicarbonsäure-methylester wurden mit 10 ccm Aethylalkohol übergossen, der 2 Aequivalente Ammoniak enthielt. Der Ester ging nach einiger Zeit in Lösung und wieder nach einiger Zeit schieden sich weiße Nadeln

ab. Nach einer Woche wurden nun 0,5 g des bei 107° schmelzenden Aethylesters isoliert.

Für die Analyse wurde der Ester aus absolutem Alkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0770 g Subst.: 0,1510 g CO_2; 0,0366 g H_2O.

Für $C_{12}H_{14}O_7$:

Ber.: C 53,33; H 5,20.

Gef.: C 53,48; H 5,32.

Das Präparat zeigt dieselben Eigenschaften wie dasjenige, das ich durch Kondensation des malonsauren Aethyls dargestellt habe.

Bei 15stündigem Kochen von 1 g Phloroglucin-dicarbonsäure-methylester mit 10 ccm Aethylalkohol habe ich keine Spur von Aethylester gefunden.

Der Phloroglucin-dicarbonsäure-äthylester erleidet bei der Einwirkung äthylalkoholischen Ammoniaks (6 Aequivalente) keine Umwandlung, da der Aethylester offenbar viel schwerer sich in Amid verwandelt.

Malonsäureester und alkoholisches Ammoniak.

Während bei 15stündigem Kochen des malonsauren Aethyls oder Methyls mit Methyl- oder Aethylalkohol keine Umwandlung bemerkbar ist, konnte ich feststellen, daß bei Gegenwart von $^1/_{10}$ Aequivalent Ammoniak die Umwandlung schon in der Kälte eine vollständige wird.

Einwirkung des methylalkoholischen Ammoniaks auf Nitro- und Amino-phloroglucin-dicarbonsäure-äthylester.

Die Reaktion des Nitro-äthylesters mit methylalkoholischem Ammoniak, die ich zuerst untersucht hatte, scheint

in ähnlicher Weise vor sich zu gehen; denn ich habe auch hier zwei verschiedene Körper isolieren können, einen schwer löslichen vom Schmelzpunkt 207°, einen leichter löslichen vom Schmelzpunkt 157—160°.

Ebenso habe ich aus Amino-äthylester-chlorhydrat mit methylalkoholischem Ammoniak zwei verschiedene Körper dargestellt.

Die Analysen sprechen dafür, doch habe ich sie nicht völlig durchgeführt, da die Aufklärung der Reaktion im einfachsten Fall die weitere Untersuchung überflüssig machte.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeiten wurde im ersten chemischen Institut der Universität am 22. Oktober 1908 begonnen und am 5. Dezember 1909 beendet.

Sr. Exzellenz Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Emil Fischer erlaube ich mir ergebenst meiner höchsten Begeisterung und Verehrung Ausdruck zu geben.

Dem Herrn Privatdozent Dr. Hermann Leuchs fühle ich mich für die Anregung und die wohlwollende Unterstützung, die er mir bei diesen Arbeiten entgegengebracht hat, zum aufrichtigsten Dank ehrerbietigst verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 26. Februar 1880 wurde ich, George P. Theodorescu, rumänisch-orthodoxer Konfession, zu Bucuresti, Rumänien, als Sohn des Bureauvorstehers am Kriegsministerium, Pavel Theodorescu und seiner Ehefrau Maria, geb. Despu, geboren. Meine Vorbildung erhielt ich auf dem Lyzeum „Mihai-Viteazul" zu Bucuresti, das ich im Juni 1898 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Oktober desselben Jahres wurde ich auf der Universität zu Bucuresti immatrikuliert, wo ich Chemie und Physik studierte.

Im Jahre 1900 mußte ich meine Studien unterbrechen, um meiner Militärpflicht zu genügen und bestand mein Leutnantsexamen. Danach besuchte ich wieder die Universtiät, pädagogisches Seminarium und war an verschiedenen höheren Schulen als Lehrer tätig. Im Juni 1906 bestand ich das Lizenzexamen bei der Universität zu Bucuresti und bekam das Lizenz-Diplom der Chemie und Physik.

Im Oktober 1906 wurde ich auf der hiesigen Universität immatrikuliert, um mich dem Studium der Chemie zu widmen, und bestand im Jahre 1907/08 das Verbandsexamen am I. Chemischen Institut der Universität.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren:

In Bucuresti: Joachimescu, Tzitzeika, Davidoglu, Negreanu, Bungeteanu, Miculescu, Longinescu, Mrazec, Murgoci, Ostrogovici, Istrati.

In Berlin: Emil Fischer, Stock, van t' Hoff, Nernst, Pschorr, Diels, Buchner, Wichelhaus, Riehl.

Allen diesen meinen hochverehrten Professoren sage ich hiermit meinen aufrichtigen Dank.